

Μελέτη μεταλλικών ιχνηθετών στα αιωρούμενα σωματίδια για την εκτίμηση των πηγών ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Αγγελική Καρανάσιου
Χημικός

Τριμελής Επιτροπή

Π.Α. Σίσκος: Καθηγητής Τμήματος Χημείας

Μ. Σκούλλος: Καθηγητής Τμήματος Χημείας

Κ. Ελευθεριάδης: Ερευνητής Α' Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος»

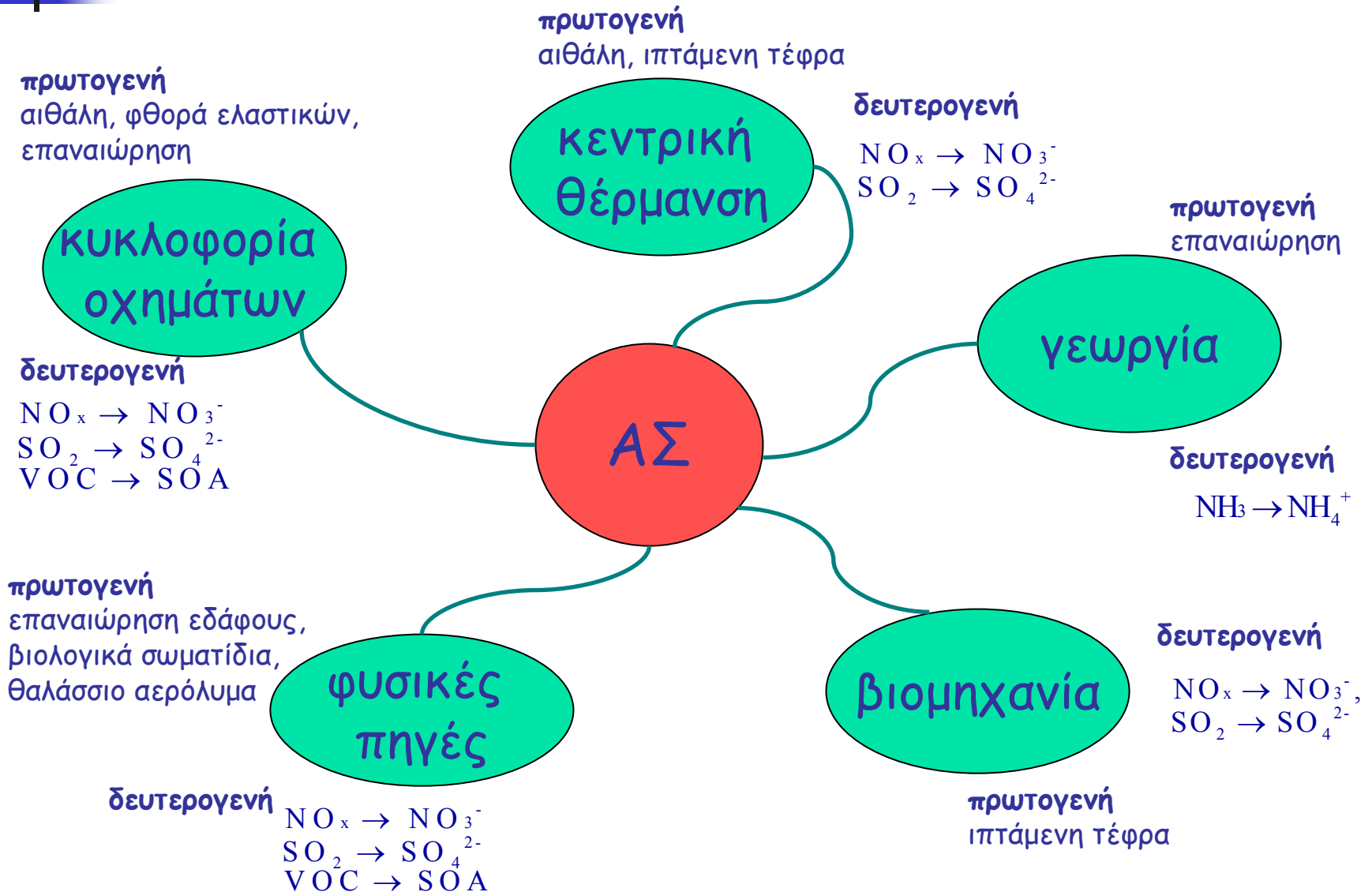
Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών,

Πανεπιστημιούπολη Ζωγράφου, Αθήνα, 15771

Εργαστήριο Ραδιενέργειας Περιβάλλοντος, Ι.Π.Τ.Α, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος» Αγ.

Παρασκευή Αττικής, 15310

Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων





Επιπτώσεις αιωρούμενων σωματιδίων

Μείωση της ορατότητας

Οφείλεται στην απορρόφηση και σκέδαση του φωτός από τα αιωρούμενα σωματίδια

Ατμοσφαιρικές διεργασίες

ετερογενείς αντιδράσεις: αέριες ενώσεις
 NO_2 , HNO_3 , VOCs

Βιογεωχημικοί κύκλοι στοιχείων

τροφοδοσία χερσαίων/υδάτινων συστημάτων
με συστατικά του αερολύματος

Κλίμα

Ισοζύγιο ακτινοβολίας

Πλανητική λευκαύγεια

Αύξηση πυρήνων συμπύκνωσης

Υγεία

Εμφύσημα, πνευμονοκονίαση, καρκίνος του πνεύμονα

Οι επιπτώσεις στην υγεία συνδέονται με το μέγεθος των σωματιδίων και τη χημική τους σύσταση

Η χημική σύσταση, η κατανομή μεγέθους και επομένως οι δυσμενείς επιπτώσεις στο κλίμα και στη δημόσια υγεία εξαρτώνται από τις διεργασίες σχηματισμού, δηλαδή από τις πηγές εκπομπής σωματιδίων



Σκοπός

- Εκτίμηση των πηγών ρύπανσης στο αστικό ατμοσφαιρικό περιβάλλον
- Αντιμετώπιση της έκλειψης παλαιών ιχνηθετών (Pb) σημαντικών πηγών εκπομπής ρύπων (βενζινοκινητήρες)
- Μελέτη νέων ιχνηθετών, μεταλλικών στοιχείων, ραδιονουκλιδίων (Ni, Cu, ^7Be)
- Μελέτη της χρονικής μεταβολής των συγκεντρώσεων των ιχνηθετών και των πηγών εκπομπής στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον της Αττικής



Πορεία διατριβής

1. Εκτίμηση των πηγών εκπομπής και σχηματισμού αιωρούμενων σωματιδίων στην Αθήνα

Δειγματολήπτες πρόσκρουσης: PM10, PM2.1

Ιχνηθέτες

Μέταλλα: Ψασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

Υδατοδιαλυτά ιόντα: Ιοντική Χρωματογραφία

Στοιχειακός άνθρακας: Αιθαλόμετρο

2. Εκτίμηση των πηγών εκπομπής και σχηματισμού αιωρούμενων σωματιδίων στην πόλη του Βόλου

Λεπτομερής μελέτη κατανομής σωματιδίων: 10.2, 4.2, 2.1, 1.2, 0.73, 0.41 μm

Ιχνηθέτες

Μέταλλα: Cd, Pb, V, Ni, Mn, Cr, Cu, Fe, Al, Ca, Mg, K, Na

^{7}Be : ιχνηθέτης της μεταφοράς αερίων μαζών στρατοσφαιρικής προέλευσης

3. Εκτίμηση των πηγών εκπομπής και σχηματισμού αιωρούμενων σωματιδίων για εκτεταμένη χρονική περίοδο στην Αττική

Χρονική περίοδος: 1980-2004

Ολικά αιωρούμενα σωματίδια, TSP

Εκτίμηση πηγών αιωρούμενων σωματιδίων

Μοντέλα αποδέκτη

Αρχή διατήρησης της μάζας: η συγκέντρωση μάζας, C των αιωρούμενων σωματιδίων σε μία περιοχή ισούται με το άθροισμα των συνεισφορών, S_k των διακριτών πηγών εκπομπής

Μοντέλο Ισοστάθμισης Χημικής Μάζας - Chemical Mass Balance

Χημική σύσταση των σωματιδίων στον αποδέκτη - Προφίλ γνωστών πηγών

$$C = \sum_{k=1}^p S_k$$

Παραγοντική Ανάλυση

Ανάλυση σε κύριες συνιστώσες, PCA

κατατάσσει τα συστατικά του αερολύματος σε ομάδες κοινής προέλευσης

Positive Matrix Factorization, PMF

$$\left. \begin{aligned} X_{ij} &= \sum_{k=1}^p F_{kj} G_{ik} + E_j \\ Q &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{e_{ij}^2}{s_{ij}^2} \end{aligned} \right\} g_{ik} \geq 0, f_{kj} \geq 0$$



Μελέτη δεδομένων από τη στοιχειακή ανάλυση ατμοσφαιρικού αερολύματος στην Αθήνα

Θέσεις δειγματοληψίας: Παγκράτι- Άνω Κυψέλη- Αμπελόκηποι

Περίοδος δειγματοληψίας: Μάρτιος- Δεκέμβριος 2002

Συλλογή σωματιδίων: PM_{10} , $PM_{2.1}$

Προσδιορισμός ιχνηθετών

Μέταλλα: Cd, Pb, V, Ni, Mn, Cr, Cu, Fe, Al, Ca, Mg, K, Na

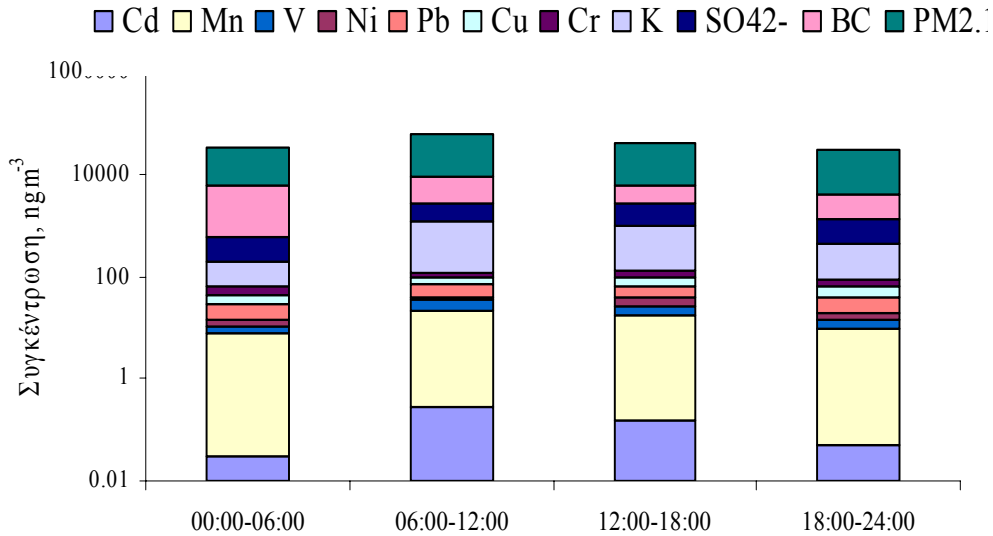
Ιόντα: NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-

Στοιχειακός άνθρακας, BC

Αποτελέσματα συγκεντρώσεων

Μέταλλα	PM ₁₀ , N=68	PM _{2.1} , N=67	PM _{2.1-10} , N=61	PM _{2.1} / PM ₁₀
PM (μg m ⁻³)	54 ± 35	41 ± 30	18 ± 26	0,71
Cd	0,65 ± 1,17	0,56 ± 1,03	0,13 ± 1,17	0,91
Pb	23,7 ± 16,1	19,8 ± 14,5	4,8 ± 16,1	0,90
V	8,7 ± 5,1	7,0 ± 4,0	1,6 ± 5,1	0,80
Ni	13,9 ± 10,2	7,7 ± 5,5	5,8 ± 10,2	0,60
Mn	18,2 ± 9,6	11,9 ± 8,2	5,9 ± 9,6	0,66
Cr	21,9 ± 13,0	15,7 ± 9,8	7,2 ± 13,0	0,85
Cu	47,8 ± 29,5	24,2 ± 20,7	23,0 ± 29,5	0,53
Fe	414 ± 365	212 ± 212	193 ± 365	0,54
Al	460 ± 548	101 ± 103	343 ± 548	0,31
Ca	509 ± 283	171 ± 169	326 ± 283	0,38
Mg	180 ± 101	62 ± 52	113 ± 101	0,37
K	759 ± 559	411 ± 333	354 ± 559	0,58
Na	2604 ± 1619	1338 ± 1339	1327 ± 1619	0,46
Cl ⁻	163 ± 140	80 ± 76	99 ± 114	0,50
NO ₃ ⁻	646 ± 423	176 ± 169	494 ± 421	0,32
SO ₄ ²⁻	2036 ± 1833	1380 ± 1128	910 ± 1370	0,65
BC		3632 ± 3016		

Ημερήσια διακύμανση



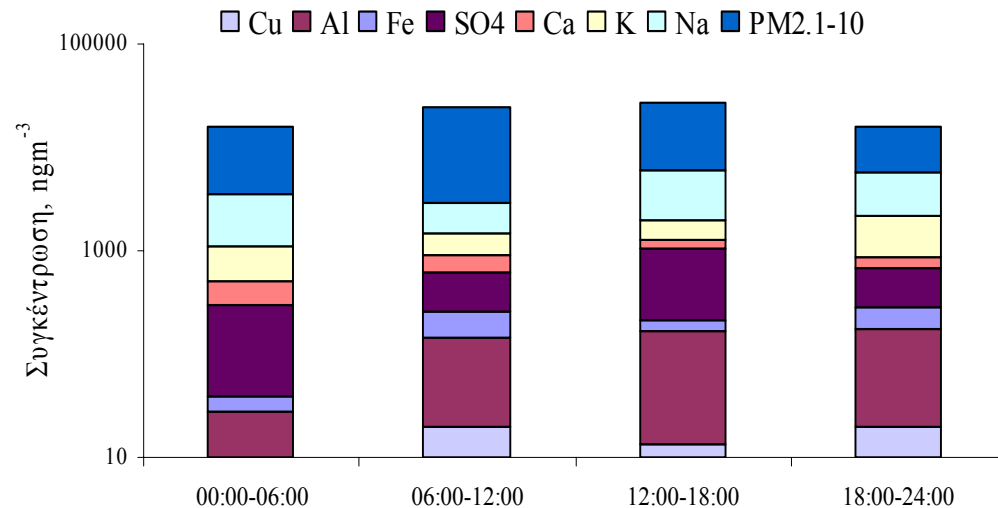
$\text{PM}_{2.1}$

Επίδραση κίνησης οχημάτων

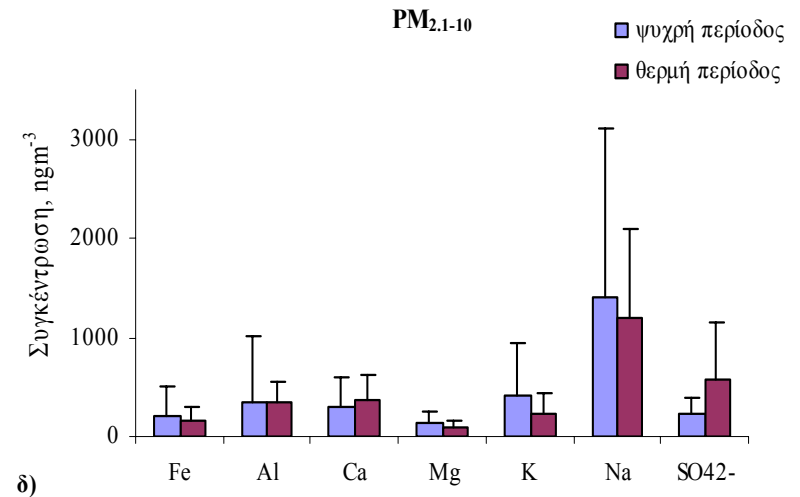
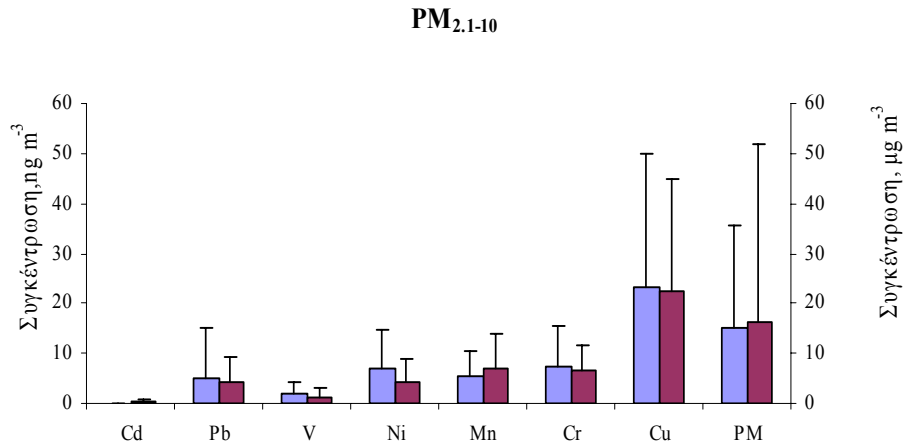
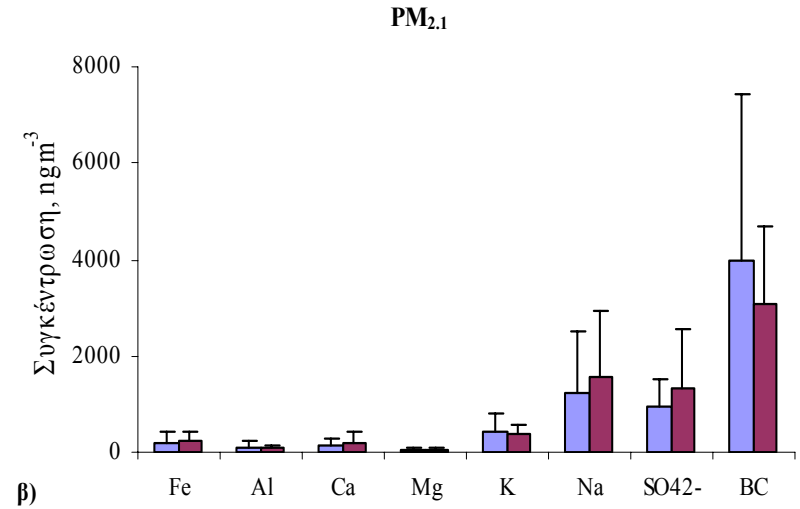
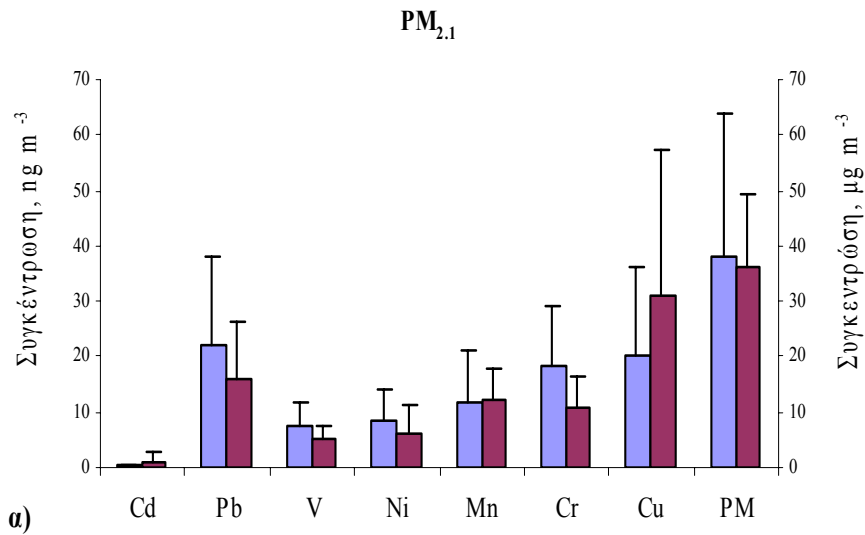
BC, $\text{PM}_{2.1}$, Cd, Pb, V, Mn, K

$\text{PM}_{2.1-10}$

Δεν διακρίνεται κοινό
χαρακτηριστικό



Εποχιακή διακύμανση



Ανάλυση σε κύριες συνιστώσες λεπτόκοκκων σωματιδίων

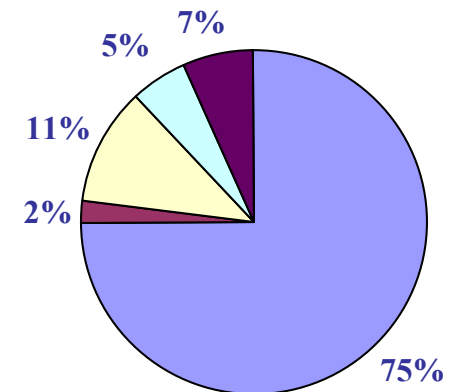
Επιλογή ιχνηθετών

Απαραίτητη προϋπόθεση: ο προσδιορισμός των μεταβλητών σε όλα τα δείγματα

PM _{2.1}	Εκπομπές οχημάτων	Έδαφος	Θαλάσσιο αερόλυμα	Βιομηχανικές εκπομπές
Cd	-	0,22	-	0,69
Pb	0,78	-	-	-
V	0,72	-	-	-
Ni	0,23	-	0,26	0,74
Mn	0,71	-	-	-
Cr	0,27	-	0,44	0,40
Cu	0,22	-	0,77	-
Fe	-	0,62	-	0,42
Al	-	0,80	-	-
Ca	-	0,64	-	0,23
Mg	-	0,66	0,37	-
K	0,65	-	-	0,32
Na	-	-	0,74	-
PM _{2.1}	0,83	-	-	-
BC	0,64	-	0,22	-
Ιδιαιτή	3,97	2,47	1,57	1,17
%Διακύμανση	26	23	12	7

Συνεισφορά πηγών εκπομπής

- εκπομπές οχημάτων
- θαλάσσιο αερόλυμα
- έδαφος
- βιομηχανικές εκπομπές
- μη ταυτοποιημένες πηγές

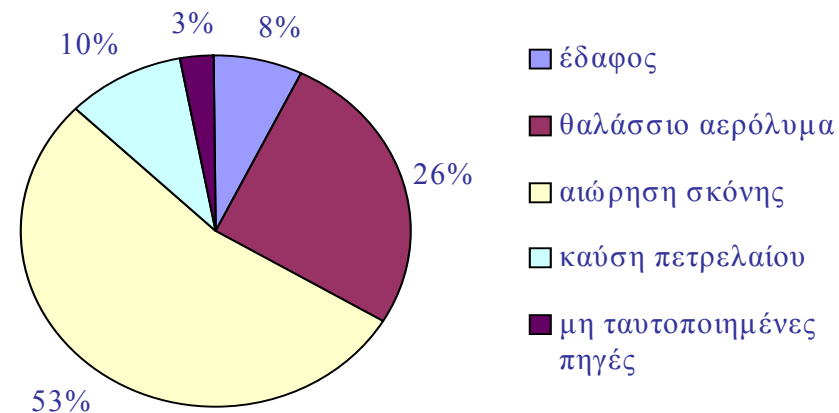


συσχέτιση μεταξύ θεωρητικής και πειραματικής συγκέντρωσης σωματιδίων
 $R^2=0.70$

Ανάλυση σε κύριες συνιστώσες χονδρόκοκκων σωματιδίων

PM2.1-10	Έδαφος	Θαλάσσιο αερόλυμα	Αστική σκόνη	Καύση πετρελαίου
Pb	-	-	-	0,84
V	-	-	-	0,89
Ni	0,23	-	0,60	0,41
Mn	-	0,64	-	-
Cr	-	-	0,80	-
Cu	0,23	-	0,67	-
Fe	0,81	-	0,22	-
Al	0,89	-	-	-
Ca	0,79	-	-	-
Mg	0,45	0,46	0,24	-
K	-	0,65	-	-
Na	-	0,90	-	0,21
PM	-	-	0,42	-
Ιδιοτιμή	2,84	2,04	1,82	1,47
%Διακύμανση	22	16	14	11

Συνεισφορά πηγών εκπομπής



συσχέτιση μεταξύ θεωρητικής και πειραματικής συγκέντρωσης σωματιδίων
 $R^2 = 0.35$

Positive Matrix Factorization

Μειονεκτήματα μεθόδου PCA

- η αβεβαιότητα των μετρήσεων
- αρνητικά φορτία παραγόντων/factors

Επιλογή ιχνηθετών

$$S/N = \frac{\sum_{\{i|x_{ij}>\delta_j\}} x_{ij}}{\delta_j m DL_j} = \frac{X_j}{\delta_j m DL_j}$$

S/N > 2: Cd, Pb, V, Ni, Mn, Cr, Cu, Fe, Al, Ca, Mg, K, Na, BC, SO₄²⁻

Υπολογισμός αβεβαιότητας

$$S_{ij} = C_1 + C_2 \max \left(|x_{ij}|, \left| \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} \right| \right)$$

$$C_1 = \sqrt{(S_R)^2 + (a_j X_{ij})^2}$$

$$C_2 = 0.1 \quad \text{αβεβαιότητα δειγματοληψίας}$$

S_R : αναπαραγωγιμότητα των μετρήσεων

a_j : απόκλιση από την πραγματική τιμή

Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων που διέκρινε το μοντέλο Positive Matrix Factorization

Σύγκριση χημικής σύστασης με προφίλ γνωστών πηγών

Ποσοστά μάζας (%) των μετάλλων, του BC και του ιόντος SO_4^{2-} στις πηγές σωματιδίων που διέκρινε το PMF

	Λεπτόκοκκα σωματίδια					Χονδροκόκκα σωματίδια			Σύσταση* εδάφους	Σύσταση [‡] θαλάσσιου αερολύματος
	Αστική σκόνη	Εκπομπές οχημάτων	Καύση βιομάζας	Θαλάσσιο αερόλυμα	Καύση πετρελαίου	Θαλάσσιο αερόλυμα	Έδαφος	Αστική σκόνη		
Cd	0.01	0.00	0.00	0.00	0.04	-	-	-	-	
Pb	1.01	0.26	0.44	0.00	0.53	0.05	0.00	1.00	0.02	
V	0.11	0.05	0.12	0.08	0.38	0.00	0.01	0.21	-	
Ni	0.00	0.30	0.00	0.00	0.46	0.03	0.00	0.86	0.02	
Mn	0.00	0.04	0.10	0.29	0.69	0.14	0.00	0.16	0.25	
Cr	2.29	0.18	0.31	0.08	0.08	0.13	0.00	1.00	0.05	
Cu	1.22	0.12	0.65	0.33	0.00	0.00	1.36	0.10	0.01	
Fe	0.75	0.01	0.00	0.39	50.47	0.11	9.65	15.50	10.75	
Al	4.91	0.34	0.00	0.35	6.94	0.23	25.30	10.10	26.20	
Ca	16.91	0.04	0.00	0.00	2.52	2.00	43.99	16.00	52.02	2.63
Mg	1.45	0.00	0.00	1.52	3.13	4.20	3.06	1.77	3.41	8.42
K	0.00	0.00	17.80	3.82	10.03	2.53	4.47	3.32	5.20	2.55
Na	0.15	0.00	0.01	93.05	4.80	67.60	2.16	8.20	2.08	69.11
BC	44.87	98.66	27.45	0.08	9.93					
SO4	26.31	0.00	53.11	0.00	10.01	23.00	10.00	41.81		17.28

*Scheff and Valiozis, 1990

‡Wilson, 1975



Συμπεράσματα

- ❑ Το μοντέλο PCA είναι απλό και γρήγορο και είναι καλό να χρησιμοποιείται πριν από άλλα πολύπλοκα μοντέλα για την πρώτη εκτίμηση των πηγών ρύπανσης. Το κυριότερο μειονέκτημα της μεθόδου PCA είναι ότι δεν λαμβάνει υπόψη την αβεβαιότητα των δεδομένων-δεν είναι δυνατή η χρήση σειρών δεδομένων με ελλιπή στοιχεία
- ❑ Το μοντέλο PMF παρέχει τη δυνατότητα στο χρήστη να ορίσει την αβεβαιότητα, οπότε συμπεριλαμβάνονται στη βάση δεδομένων μεταβλητές με ελλειπούσες τιμές (οι συγκεντρώσεις των ιόντων SO_4^{2-} βοήθησαν στην εξαγωγή μίας επιπλέον πηγής, της καύσης βιομάζας). Το μοντέλο PMF ποσοτικοποιεί την σύσταση των πηγών, επομένως είναι δυνατή η σύγκριση με το προφίλ γνωστών πηγών
- ❑ Στην αστική περιοχή της Αθήνας, η κίνηση των οχημάτων και η αιώρηση της αστικής σκόνης είναι οι πηγές με τη μεγαλύτερη συνεισφορά στην παρατηρούμενη συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων
- ❑ Το νικέλιο αποδείχτηκε μοναδικός ιχνηθέτης των εκπομπών των οχημάτων στην ομάδα των μελετούμενων στοιχείων στα λεπτόκοκκα σωματίδια



Επιστημονικές δημοσιεύσεις

1. A.A. Karanasiou, P.A. Siskos, K. Eleftheriadis. Source apportionment of fine and coarse aerosol in Athens by principal component analysis and positive matrix factorization. *Environmental Science and Technology* (in preparation)
2. A.A. Karanasiou, I.E. Sitaras, P.A. Siskos, K. Eleftheriadis, (2007). Size distribution and sources of trace metals and n-alkanes in the Athens urban aerosol during summer. *Atmospheric Environment*, 41, 2368-2381.
3. A.A. Karanasiou, N.S. Thomaidis, K. Eleftheriadis, P.A. Siskos, (2005). Comparative study of pretreatment methods for the determination of metals in atmospheric aerosol by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 65, 1196-1202.